



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : **Confirmation No. 2306**
Hiroyuki NAGANO et al. : **Docket No. 2003-1209A**
Serial No. 10/647,474 : **Group Art Unit 1755**
Filed August 26, 2003 :
WATER-BASED METALLIC PAINT :

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-244467, filed August 26, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hiroyuki NAGANO et al.

By:

Michael R. Davis

Registration No. 25,134

Attorney for Applicants

MRD/pth
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
March 2, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月26日
Date of Application:

出願番号 特願2002-244467
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-244467]

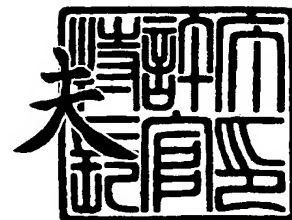
出願人 関西ペイント株式会社
Applicant(s):



2003年 9月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3074090

【書類名】 特許願

【整理番号】 10922

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地 1 番地 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 永野 裕幸

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地 1 番地 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 中尾 泰志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地 1 番地 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 小野 貴之

【特許出願人】

 【識別番号】 000001409

 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

 【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000550

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性メタリック塗料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性塗料用樹脂組成物及びメタリック顔料を含有する水性メタリック塗料に、ポリアミド樹脂を水性塗料用樹脂組成物 100 重量部あたり 5 ～ 15 重量部配合し、しかも被塗面に噴霧塗装して得た塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0.5 Pa でかつ周波数 0.1 Hz の条件下において 100 Pa / 20℃ 以上であることを特徴とする水性メタリック塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フリップフロップ性がすぐれ、しかもメタリックムラのないメタリック塗膜を形成する新規な水性メタリック塗料に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】

水性塗料用樹脂及びメタリック顔料を水中に混合してなる水性メタリック塗料はすでに公知であり、自動車外板の上塗り塗料として提案されている。このものは省資源及び公害対策上好適であるが、形成されるメタリック塗膜のフリップフロップ性が十分でなく、しかもメタリックムラが発生しやすいという欠陥を有している。このような欠陥は自動車外板用の上塗り塗料としては致命的欠陥であり、早急な解決が強く要望されている。

【0003】

本発明の目的はこれらの要望を満たすことであり、フリップフロップ性がすぐれ、しかもメタリックムラのない塗膜を形成する新規な水性メタリック塗料を開発することである。

【0004】

【問題を解決するための手段】

本発明の目的を達成するために鋭意研究を行なった結果、水性塗料用樹脂組成物及びメタリック顔料を含む水性メタリック塗料にポリアミド樹脂を特定の比率

で含有させ、しかも被塗面に噴霧塗装して得た塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0.5 Pa でかつ周波数 0.1 Hz の条件下において 100 Pa / 20℃ 以上になるように調整することによって目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0005】

しかして本発明によれば、水性塗料用樹脂組成物及びメタリック顔料を含有する水性メタリック塗料に、ポリアミド樹脂を水性塗料用樹脂組成物 100 重量部あたり 5～15 重量部配合し、しかも被塗面に噴霧塗装して得た塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0.5 Pa でかつ周波数 0.1 Hz の条件下において 100 Pa / 20℃ 以上であることを特徴とする水性メタリック塗料（以下「本組成物」という）が提供される。

【0006】

以下に、本組成物についてさらに具体的に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本組成物は水性塗料用樹脂組成物及びメタリック顔料を含有する水性メタリック塗料に、ポリアミド樹脂を水性塗料用樹脂組成物 100 重量部あたり 5～15 重量部配合し、しかも被塗面に噴霧塗装して得た塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0.5 Pa でかつ周波数 0.1 Hz の条件下において 100 Pa / 20℃ 以上であることを特徴とする水性メタリック塗料である。

【0008】

水性塗料用樹脂組成物は、水に溶解又は分散することが可能なそれ自体既知の塗料用樹脂が使用できる。具体的には、1 分子中にカルボキシル基のような親水基と水酸基のような架橋官能基を併存するアクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれた 1 種又は 2 種以上の基体樹脂とこれらの架橋性官能基と反応する疎水性又は親水性のアルキルエーテル化メラミン樹脂などの架橋剤とからなる樹脂組成物が好適に使用できる。これらの基体樹脂と架橋剤との構成比率は、この両成分の合計固形分量を基準に、前者は 50～90 重量%、特に 65～85 重量%、後者は 50～10 重量%、特に 35～15 重量%

の範囲内が好ましい。

【0009】

メタリック顔料は、塗膜にキラキラとした光輝感又は光干渉性を付与するりん片状顔料であり、例えば、りん片状のアルミニウム、蒸着アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化オキシビスマス、雲母、酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、雲母状酸化鉄、酸化チタン被覆シリカ、酸化チタン被覆アルミナ、酸化鉄被覆シリカ、酸化鉄被覆アルミナなどがあげられる。これらのメタリック顔料の大きさは長手方向が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、厚さが $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。メタリック顔料の配合比率は、水性塗料用樹脂組成物100重量部（固形分）あたり、 $0.5 \sim 40$ 重量部が適している。

【0010】

ポリアミド樹脂としては、例えば、脂肪酸ポリアマイドワックスなどがあげられ、これに該当する市販品として、楠本化成社製、商品名、「デイスパロンAQ-600」があげられる。ポリアミド樹脂の配合比率は、水性塗料用樹脂組成物100重量部（固形分）あたり、 $5 \sim 15$ 重量部の範囲内である。ポリアミド樹脂の配合比率が5重量部より少なくなるとフリップフロップの改良が十分ではなく、一方15重量部より多くなると本組成物の貯蔵安定性が低下、特にメタリック顔料が沈降しやすくなり、さらに形成塗膜の付着性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0011】

本組成物には、さらに、リン酸基含有樹脂組成物、沈降防止剤、ソリッドカラー顔料、静電助剤などを適宜含有させることができる。

【0012】

本組成物は静電塗装、エアースプレー塗装及びエアレススプレー塗装などの噴霧塗装方式で塗装することが好ましい。

【0013】

本組成物をこのような噴霧塗装方式で被塗物に塗装を行ない、被塗面に塗着した直後の塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0.5 Pa でかつ周波数 0.1 Hz の条件下において $100 \text{ Pa} / 20^\circ\text{C}$ 以上であることが必要である。貯蔵弾性率をこ

の範囲内に調整することによりメタリック顔料の配向性が向上し、光輝感にすぐれたメタリック塗膜を形成することができるなどの効果を得ることができる。したがって、貯蔵弾性率が $100\text{ Pa}/20^\circ\text{C}$ より小さくなると光輝材の流動性などをコントロールすることが困難となり、フリップフロップ性などが低下するので好ましくない。

【0014】

ここで、「貯蔵弾性率」とは歪と同位相の弾性応力の比率のことであり、測定方法は、例えば、被塗物上に静電塗装された塗料を塗着後から1分後にかきとり、塗着塗液とし、それをコーンアンドプレート型粘度計で測定する。コーンアンドプレート粘度計としては、H A A K E社製の粘弾性測定器『レオストレスRS150』が例示され、これによって塗着塗液について、塗着した塗液にかかる重量に相当する応力 0.5 Pa 及び安定した結果が得られ、且つ遅い速度に対応する周波数である 0.1 Hz における貯蔵弾性率を容易に測定することができる。

【0015】

乗用車、トラック、オートバイ、バスなどの自動車車体の外板部、家庭電気製品の外板部などの金属製又はプラスチック製被塗物に、直接、又はこれらの被塗物にカチオン電着塗料などの下塗り塗料及び中塗り塗料などをあらかじめ塗装し、これらの塗膜を硬化してから、本組成物を塗装することが好ましい。このうち金属製被塗物は、あらかじめ、りん酸塩、クロム酸塩などで化成処理を行っておくことが好ましい。また、下塗り塗料及び中塗り塗料などはそれ自体既知のものが使用できる。

【0016】

本組成物は、これらの被塗物（下塗り塗料、さらに適宜中塗り塗料を塗装したものも含む）に、静電塗装、エアレススプレ、エアスプレなどの噴霧塗装方式により塗装することができる。その塗装膜厚は、通常、硬化塗膜に基づいて $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が適している。この塗膜は $100\sim 180^\circ\text{C}$ で $10\sim 40$ 分間加熱することにより硬化することができる。

【0017】

本組成物による単独塗膜は、メタリック顔料が塗面に均一かつ塗面に対して平

行に配向しており、これまでのメタリック塗膜に比べて、フリップフロップ（FF）性がすぐれ、しかもメタリック顔料が均一に分散し、メタリックムラは殆ど認められなかった。

【0018】

本組成物の噴霧塗装方法は特に制限されないが、例えば、2回以上、好ましくは2回に分けて塗装を行なう「2ステージ方式」を採用することが好ましい。特に、1回目の塗装膜厚を厚く（例えば5～20 μ m程度）し、2回目以降は1回目の20～70%の厚さに薄く塗装すると、上層ではメタリック顔料が塗面に対して平行に配向しやすくなり、フリップフロップ性が一層向上するので好ましい。

【0019】

本組成物の塗膜を硬化させてから、又は硬化させずに、その塗面にクリヤ塗料を塗装することができる。

【0020】

クリヤ塗料は、無色透明又は有色透明の塗膜を形成する熱硬化性塗料が好ましく、具体的には、熱硬化性樹脂組成物及び有機溶剤を含有し、さらに必要に応じて着色顔料、メタリック顔料、紫外線吸収剤などを配合してなる塗料があげられる。

【0021】

熱硬化性樹脂組成物としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基などの架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などの基体樹脂及びこれらの架橋性官能基と反応しうるメラミン樹脂、尿素樹脂、（ブロック）ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物又は樹脂、カルボキシル基含有化合物又は樹脂、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物又は樹脂などの架橋剤からなる組成物があげられる。基体樹脂と架橋剤との比率は、この両成分の合計固形分重量に基いて、基体樹脂は50～90%、特に65～80%、架橋剤は50～10%、特に35～20%の範囲内が好ましい。

【0022】

これらの熱硬化性樹脂組成物のうち、耐酸性及び耐スリキズ性などのすぐれた

塗膜を形成する、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基などの架橋性官能基を有するアクリル樹脂（基体樹脂）及びエポキシ化合物又は樹脂、カルボキシル基含有化合物又は樹脂、酸無水物などから選ばれた架橋剤からなる組成物を使用することが好ましい。

【0023】

具体的には、まず、被塗物に本組成物を静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどで塗装する。その膜厚は硬化塗膜に基づいて $5\sim 30\mu\text{m}$ 、特に $10\sim 20\mu\text{m}$ が適している。そして、この塗膜を加熱硬化してから、又は 100°C 以下の温度でプレヒートしてから、又は未硬化のままで、その塗面に、塗装時の固形分含有率を約 $30\sim$ 約 80 重量％に調整したクリヤ塗料を、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどで塗装する。その膜厚は硬化塗膜に基づいて、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $20\sim 80\mu\text{m}$ が適している。そして、 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 160^\circ\text{C}$ で $10\sim 40$ 分程度加熱することにより、これらの塗膜を硬化することができる。

【0024】

【発明の効果】

本組成物による単独塗膜は、メタリック顔料が塗面に均一かつ塗面に対して平行に配向しており、これまでのメタリック塗膜に比べて、フリップフロップ（FF）性がすぐれており、しかもメタリック顔料が均一に分散し、メタリックムラは殆ど認められなかった。

【0025】

【実施例】

本発明に関する実施例及び比較例について説明する。部及び％はいずれも重量を基準にしており、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜を基準にしている。

【0026】

実施例 1

水酸基含有アクリル樹脂（注1）75部、メラミン樹脂（注2）25部、「アルミペーストGX180A」（旭化成社製、商品名、アルミニウムフレークペースト）20部、「ディスパロンAQ-600」7.5部を脱イオン水に混合分散

して、粘度 25 秒／フォードカップ # 4／20℃に調製した水性メタリック塗料（本組成物）を得た。貯蔵弾性率（注 3）は 110 Pa／20℃であった。

【0027】

（注 1）水酸基含有アクリル樹脂：メチルメタクリレート 38 部、エチルアクリレート 17 部、*n*-ブチルアクリレート 17 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 7 部、ラウリルメタクリレート 20 部及びアクリル酸 1 部からなる単量体の共重合体。数平均分子量 50000、水酸基価 54 mg KOH／g。

【0028】

（注 2）メラミン樹脂：ブチルエーテル化メラミン樹脂、「ユーバン 28-60」（三井サイテック社製、商品名）。

【0029】

（注 3）貯蔵弾性率の測定条件と測定方法：実施例 1 で得た水性メタリック塗料を静電ベル塗装機で静電塗装を行った。塗装条件は、吐出量 250 cc、ベル回転数 25000 rpm、シェーピングエア 500 ノルマルリッター、ガン速度 900 mm／秒、ガン距離 300 mm であり、塗装は 2 回塗り（2 ステージ塗装）で行った。貯蔵弾性率は、このように静電塗装を行ない被塗物に塗着した塗料を 1 分経過後にかきとり、塗着塗液とした。この塗液を HAAKE 社製の粘弾性測定器「レオストレス RS150」で、応力 0.5 Pa 及び周波数 0.1 Hz における貯蔵弾性率を測定した。

【0030】

比較例 1

水酸基含有アクリル樹脂（注 1）75 部、メラミン樹脂（注 2）25 部、「アルミペースト GX180A」（旭化成社製、商品名、アルミニウムフレークペースト）20 部を脱イオン水に混合分散して、粘度 25 秒／フォードカップ # 4／20℃に調製した。貯蔵弾性率（注 3）は 50 Pa／20℃であった。

【0031】

性能試験

カチオン電着塗料及び中塗り塗料を塗装し、これらの塗膜を硬化せしめてなる鋼板（被塗物）に実施例 1 及び比較例 1 で得た水性メタリック塗料を 2 ステージ

で塗装した。第1ステージの膜厚 $9\ \mu\text{m}$ 、第2ステージの膜厚は $4\ \mu\text{m}$ である。その後、 80°C で3分のプレヒートした後、クリア塗料（注4）を膜厚 $40\ \mu\text{m}$ になるように塗装してから、 140°C で30分間加熱して両塗膜を同時に硬化せしめた。得られたこの複層塗膜の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0032】

（注4）クリア塗料：カルボキシル基含有アクリル樹脂（注5）50部、エポキシ基含有アクリル樹脂（注6）50部、「チヌビン900」（チバガイギ社製、商品名、紫外線吸収剤）1部、テトラブチルアンモニウムブロマイドとモノブチルりん酸との当量配合物2部、「BYK300」（ビッグケミー社製、商品名、表面調整剤）0.1部を芳香族炭化水素系溶剤に混合分散して、粘度20秒／フォードカップ#4／ 20°C に調製した。

【0033】

（注5）カルボキシル基含有アクリル樹脂：無水マレイン酸のメタノールハーフエステル化物20部、アクリル酸4-ヒドロキシ *n*-ブチル20部、*n*-ブチルアクリレート40部及びスチレン20部からなる単量体成分の共重合体。数平均分子量3500、水酸基価 $78\ \text{mg KOH/g}$ 、酸価 $86\ \text{mg KOH/g}$ 。

【0034】

（注6）エポキシ基含有アクリル樹脂：グリシジルメタクリレート30部、アクリル酸4-ヒドロキシ *n*-ブチル20部、*n*-ブチルアクリレート30部及びスチレン20部からなる単量体成分の共重合体。数平均分子量3000、エポキシ基含有量2.12ミリモル／g、水酸基価 $78\ \text{mg KOH/g}$ 。

【0035】

性能試験方法は次のとおりである。

【0036】

フリップフロップ性（FF）：目視評価。角度を変えて塗面を目視してメタリック感の変化を調べた結果であり、○は変化が大きく、FF良好、△は変化があまりなく、FFやや劣る、×は変化が殆どなく、FF劣ることを示す。計測値は、ALCOPE LMR 100（富士工業（株）製、商品名）を用いて測定した結果であり、数値が大きいほどFF性がすぐれていることを示す。

【0037】

メタリック感：目視評価結果である。○はメタリックムラが殆ど認められない、△はメタリックムラが少し認められる、×はメタリックムラが多く認められることを示す。

【0038】

正面の白さ：ALCOPE LMR 100を使用し、入射角45度で照射されたレーザーの反射のうち、正反射領域で最小光強度となる受光角での信号出力を測定した。数値が大きいほど金属感の白さが強いことを示す。

【0039】

【表1】

		実施例1	比較例1
貯蔵弾生率		110Pa	50Pa
FF性	目視評価	○	×
	計測値	1.8	1.4
IV値		277	179
メタリック感		○	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フリップフロップ性がすぐれ、しかもメタリックムラのない塗膜を形成する水性メタリック塗料。

【構成】 水性塗料用樹脂組成物及びメタリック顔料を含有する水性メタリック塗料に、ポリアミド樹脂を水性塗料用樹脂組成物 1 0 0 重量部あたり 5 ～ 1 5 重量部配合し、かつ被塗面に噴霧塗装して得た塗着塗液の貯蔵弾性率が、応力 0 . 5 P a で且つ周波数 0 . 1 H z の条件下で 1 0 0 P a / 2 0 ℃ 以上であることを特徴とする水性メタリック塗料。

【選択図】 なし。

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 4 4 6 7
受付番号	5 0 2 0 1 2 5 5 4 2 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月26日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 4 4 4 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号

氏 名

関西ペイント株式会社